



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 421 500 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(21) Anmeldenummer: 90202103.9

(51) Int. Cl.⁵: **C01B 17/04, B01D 53/36, B01J 23/74**

(22) Anmeldetag: 02.08.90

Die Bezeichnung der Erfindung wurde geändert
 (Richtlinien für die Prüfung im EPA, A-III, 7.3).

(30) Priorität: 02.08.89 DE 3925574

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
 10.04.91 Patentblatt 91/15

(64) Benannte Vertragsstaaten:
 BE DE ES FR GB IT NL

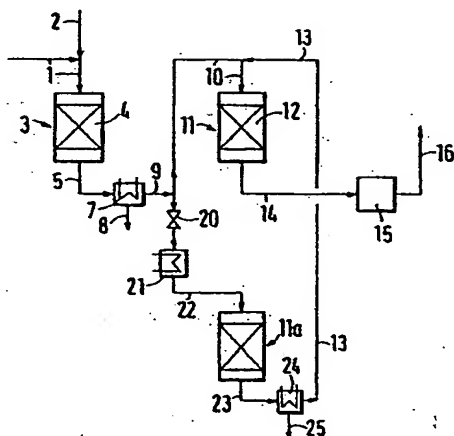
(71) Anmelder: **METALLGESELLSCHAFT**
 Aktiengesellschaft
 Reuterweg 14
 W-6000 Frankfurt am Main(DE)

(72) Erfinder: **Ruhl, Emil, Dr.**
 Hügelstrasse 191
 W-6000 Frankfurt am Main(DE)
 Erfinder: **Lell, Rainer**
 Marköbeler Strasse 16
 W-6369 Nidderau 5(DE)

(54) **Verfahren zum Entschwefeln eines Schwefelwasserstoff enthaltenden Gases.**

(57) Entschwefelt wird ein Gas, das H_2S , SO_2 und mindestens eine der Kohlenstoffverbindungen COS und CS_2 enthält, wobei die Summe des Gehalts an COS und CS_2 das 0,01- bis 0,5-fache des H_2S -Gehalts beträgt. Das Gas wird in einem ersten Reaktor (3) bei Temperaturen von 160 bis 190 °C durch ein Katalysatorbett (4) geleitet, das einen zu mindestens 80 Gew.-% aus TiO_2 bestehenden Katalysator enthält. Aus dem ersten Reaktor zieht man ein Gas ab, das Elementarschwefel enthält und dessen Gehalt an H_2S höchstens das 0,5-fache des H_2S -Gehalts im zu entschwefelnden Gas und dessen Gehalt an den Kohlenstoffverbindungen COS und CS_2 höchstens das 0,1-fache des Gehalts an diesen Kohlenstoffverbindungen im zu entschwefelnden Gas beträgt. Man kühlt das Gas im Kondensator, trennt auskondensierten Elementarschwefel ab und leitet das Gas durch einen zweiten Reaktor (11, 11a). Hier setzt man H_2S und SO_2 bei Temperaturen im Bereich von 110 bis 160 °C an einem Katalysator (12) zu Elementarschwefel um und adsorbiert den Elementarschwefel am Katalysator.

Während einer der zwei Reaktors (11, 11a) in den Entschwefelungsbetrieb geschaltet ist, wird der Katalysator der andere Reaktor (11, 11a) regeneriert.



Xerox Copy Centre

EP 0 421 500 A1

VERFAHREN ZUM ENTSCHEFELN EINES H₂S ENTHALTENDEN GASES

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Entschwefeln eines Gases, das H₂S, SO₂ und mindestens eine der Kohlenstoffverbindungen COS und CS₂ enthält, wobei die Summe des Gehalts an COS und CS₂ das 0,01- bis 0,5-fache des H₂S-Gehalts beträgt, durch Hydrolyse von COS und CS₂ zu H₂S und CO₂ an einem zu mindestens 80 Gew.-% aus TiO₂ bestehenden Katalysator und durch katalytisches Umsetzen von H₂S mit SO₂ und/oder O₂ zu H₂O und Elementarschwefel.

TiO₂-Katalysatoren dieser Art und ihre Verwendung beim Entschwefeln H₂S-haltiger Gase sind in den deutschen Offenlegungsschriften 35 29 665 und 35 35 815 beschrieben. Beim Verfahren der DE-OS 35 29 665 arbeitet man bei relativ niedrigen Temperaturen im Bereich von 30 bis 150 °C. Diese Temperaturen liegen unter dem Taupunkt des Schwefels, so daß sich während des Betriebs Elementarschwefel auf dem TiO₂-Katalysator abscheidet. Dies macht ein relativ häufiges Regenerieren des Katalysators erforderlich. Nachteilig ist auch, daß bei einem Sauerstoffgehalt im zu entschwefelnden Gas ein merkbarer Rückgang des Umsatzes eintritt.

Im bekannten Verfahren der DE-OS 35 35 815 wird ein zu mindestens 90 Gew.-% aus TiO₂ bestehender Katalysator bei Temperaturen von 200 bis 350 °C eingesetzt, um in einer der Entschwefelung vorgeschalteten Katalysestufe COS und CS₂ mit Wasser zu H₂S und CO₂ zu hydrolysieren. Die Bildung von Elementarschwefel durch gleichzeitiges Umsetzen von H₂S und SO₂ ist hierbei so gering, daß sie nicht ins Gewicht fällt.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, beim eingangs genannten Verfahren den TiO₂-Katalysator sowohl zur Hydrolyse von COS und CS₂ wie auch zur Bildung von Elementarschwefel zu nutzen und gleichzeitig eine lange Standzeit des Katalysators zu erreichen. Erfindungsgemäß gelingt dies dadurch, daß man das zu entschwefelnde Gas in einem ersten Reaktor bei Temperaturen von 160 bis 190 °C durch ein Katalysatorbett leitet, das nur den zu mindestens 80 Gew.-% aus TiO₂ bestehenden Katalysator enthält, daß man aus dem Katalysatorbett ein behandeltes Gas abzieht, das Elementarschwefel enthält, dessen Gehalt an H₂S höchstens das 0,5-fache des H₂S-Gehalts im zu entschwefelnden Gas und dessen Gehalt an den Kohlenstoffverbindungen COS und CS₂ höchstens das 0,1-fache des Gehalts an diesen Kohlenstoffverbindungen im zu entschwefelnden Gas beträgt, daß man das behandelte Gas kühlt, Elementarschwefel auskondensiert und abtrennt, daß man das von auskondensiertem Elementarschwefel befreite Gas durch einen zweiten Reaktor leitet, in welchem man an einem Katalysator bei Temperaturen im Bereich von 110 bis 160 °C H₂S und SO₂ zu Elementarschwefel umsetzt und den Elementarschwefel am Katalysator weitgehend adsorbiert.

Für das erfindungsgemäße Verfahren ist es wichtig, daß man sowohl COS und CS₂ hydrolysiert, H₂S und SO₂ zu Elementarschwefel umsetzt und gleichzeitig einen Teil des H₂S zu SO₂ und/oder Elementarschwefel oxidiert.

Der für das erfindungsgemäße Verfahren im ersten Reaktor wichtige Temperaturbereich von 160 bis 190 °C bedeutet ein Arbeiten oberhalb des Schwefeltaupunkts und unterhalb des für die Hydrolyse von COS und CS₂ optimalen Arbeitsbereichs. Dennoch wird im ersten Reaktor ein genügender Umsatz erreicht, so daß im zweiten Reaktor die restliche Umsetzung ohne Schwierigkeiten erfolgen kann. Gefunden wurde auch, daß ein Sauerstoffgehalt im zu entschwefelnden Gas nicht von Nachteil ist, weil man dadurch mit dem Sauerstoffzusatz im ersten Reaktor einen Teil des H₂S zu SO₂ oxidieren kann. Auf diese Weise lassen sich im ersten Reaktor möglichst stöchiometrische Verhältnisse für die Umsetzung von

$$2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \rightarrow 3\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$$

erreichen.

Im zweiten Reaktor, in welchem die Entschwefelung bei Temperaturen im Bereich von 110 bis 160 °C fortgesetzt wird, kann man ebenfalls den im ersten Reaktor verwendeten TiO₂-Katalysator einsetzen. Bevorzugt benutzt man im zweiten Reaktor aber einen zu mindestens 90 Gew.-% aus Al₂O₃ bestehenden Katalysator, weil hier die Hydrolyse von COS und CS₂ nicht mehr in erheblichem Maß notwendig ist. Der Al₂O₃-Katalysator ist bekannt und z.B. in den beiden oben genannten deutschen Offenlegungsschriften beschrieben.

Der im ersten Reaktor zu verwendende Katalysator besteht zu mindestens 80 Gew.-% und vorzugsweise mindestens 85 Gew.-% aus TiO₂ und weist eine spezifische Oberfläche nach BET von mindestens 50 m²/g auf. In bevorzugter Weise besitzt der Katalysator eine Imprägnierung von 0,3 bis 5 Gew.-%, die mindestens eines der Metalle Nickel, Eisen oder Kobalt enthält. Der Katalysator kann z.B. auf folgendem Weg hergestellt werden:

Formkörper aus TiO₂ werden mit einer wäßrigen Lösung eines oder mehrerer geeigneter Salze, z.B. Sulfate der Imprägnierungsmetalle, wie Nickelsulfat, getränkt, bei etwa 150 °C getrocknet und bei etwa

350 °C im Luftstrom kalziniert. Prinzipiell auf die gleiche Weise kann ein imprägnierter Al_2O_3 -Katalysator hergestellt werden, dessen Imprägnierung ebenfalls 0,5 bis 3 Gew.-% betragen kann.

Weitere Einzelheiten des Verfahrens werden mit Hilfe der Zeichnung erläutert, die ein Fließschema des Verfahrens zeigt.

5 In der Leitung (1) wird das zu entschwefelnde Gas herangeführt, das H_2S , SO_2 und mindestens eine der Kohlenstoffverbindungen COS und CS_2 enthält. Sauerstoff oder Luft wird in dosierter Menge in der Leitung (2) zugesetzt, um das Molverhältnis H_2S zu SO_2 auf den gewünschten Wert von 2 : 1 einzustellen. Im ersten Reaktor (3) wird das Gas durch ein Bett (4) aus dem bereits beschriebenen TiO_2 -Katalysator geführt, wobei man Temperaturen im Bett von 160 bis 190 °C einhält. Dadurch vermeidet man einen
10 Schwefelbelag auf dem Katalysator, weil man über dem Taupunkt des Schwefels arbeitet. Das in der Leitung (5) den ersten Reaktor (3) verlassende Gas enthält dampfförmigen Elementarschwefel sowie Reste von H_2S und SO_2 , es ist praktisch frei von COS, CS_2 und Sauerstoff.

Im Kondensator (7) wird das Gas gekühlt, damit Elementarschwefel auskondensiert und durch die Leitung (8) abgezogen werden kann. Zur weiteren Entschwefelung wird das Gas durch die Leitungen (9)
15 und (10) einem zweiten Reaktor (11) zugeführt, der ein Bett (12) eines Al_2O_3 - oder TiO_2 -Katalysators enthält. Über die Leitung (13) führt man dem Reaktor (11) auch Regenerationsabgas zu. Im Reaktor (11) arbeitet man bei Temperaturen von 110 bis 160 °C, die unter dem Taupunkt des Schwefels liegen. Dadurch belädt sich der Katalysator (12) immer mehr mit Elementarschwefel. Das in der Leitung (14) abgezogene entschwefelte Gas kann z.B. noch durch eine Nachverbrennung (15) geführt werden, bevor man es über
20 den Kamin (16) in die Atmosphäre leitet.

Während der Reaktor (11) in den Entschwefelungsbetrieb geschaltet ist, wird der Katalysator eines baugleichen Reaktors (11a) regeneriert. Man verwendet hierzu einen Teilstrom des Gases der Leitung (9), den man über das Ventil (20) zunächst durch den Erhitzer (21) leitet, den es mit Temperaturen von etwa 250 bis 400 °C in der Leitung (22) verläßt. Durch dieses erhitzte Gas verdampft man den Elementarschwefel im Bett des Reaktors (11a) und führt ihn durch die Leitung (23) zu einem Kondensator (24), in welchem
25 der Schwefel kondensiert und flüssig in der Leitung (25) abgezogen wird. Das verbleibende Gas gibt man in der Leitung (13) dem Reaktor (11) auf.

Wenn der Katalysator im Reaktor (11a) regeneriert ist, kann er zum Entschwefeln anstelle des Reaktors (11) verwendet werden. Die für diese Umschaltung nötigen Leitungen und Ventile sind bekannt und wurden
30 der besseren Übersichtlichkeit wegen in der Zeichnung weggelassen.

Beispiel

35 Ein zu entschwefelndes Abgas kommt mit einer Menge von 35 000 Nm^3/h aus einer Clausanlage und weist folgende Zusammensetzung auf:

H_2S	0,57 Vol.-%
SO_2	0,23 Vol.-%
H_2O	34,93 Vol.-%
H_2	4,42 Vol.-%
N_2	59,73 Vol.-%
CO	0,01 Vol.-%
CO_2	0,02 Vol.-%
COS	0,05 Vol.-%
CS_2	0,04 Vol.-%

50 Dieses Abgas wird in der Leitung (1) herangeführt und in einer der Zeichnung entsprechenden Verfahrensführung weiterbehandelt. Das Abgas, das eine Temperatur von 167 °C aufweist, wird mit 42 Nm^3/h Sauerstoff in Form von Luft aus der Leitung (2) gemischt. Der Reaktor (3) enthält einen Katalysator aus aktiviertem Titandioxid mit einer Imprägnierung von 2 Gew.-% Nickel. Im Reaktor erhöht sich die Temperatur durch die Reaktionswärme der schwefelbildenden Reaktionen auf 186 °C. Das den Reaktor (3)
55 verlassende Gas enthält noch

H ₂ S	2500 ppm
SO ₂	1250 ppm
COS	25 ppm
CS ₂	40 ppm

5

Das Gas wird im Kondensator (7) auf 130 °C abgekühlt, wobei pro Stunde 275 kg Elementarschwefel kondensieren, die man über die Leitung (8) abzieht. 14 000 Nm³/h gekühltes Gas werden über die Leitung (9) und das Ventil (20) zum Erhitzer (21) geführt, wo die Temperatur durch indirekte Erwärmung mit Rauchgas aus der Nachverbrennung (15) auf 300 °C angehoben wird. Das restliche Gas, 21 000 Nm³/h, wird direkt über die Leitungen (9) und (10) dem Reaktor (11) aufgegeben. Dieser Reaktor enthält ebenso wie der Reaktor (11a) einen Katalysator, der aus 93 Gew.-% aktiviertem Aluminiumoxid, 3 Gew.-% Fe und 1 Gew.-% Nickel besteht, wobei die Fe- und Ni-Imprägnierung in Form von Sulfaten aufgebracht wurde.

Die Regeneration des Reaktors (11a) ergibt eine mittlere Schwefelproduktion von 175 kg/h, die man in der Leitung (25) abführt. Das Gas in der Leitung (13) weist eine Temperatur von 130 °C auf und wird zusammen mit dem Gas der Leitung (10) durch den Reaktor (11) geführt. Das den Reaktor (11) verlassende Gas enthält noch

20

H ₂ S	540 ppm
SO ₂	270 ppm
COS	25 ppm
CS ₂	40 ppm

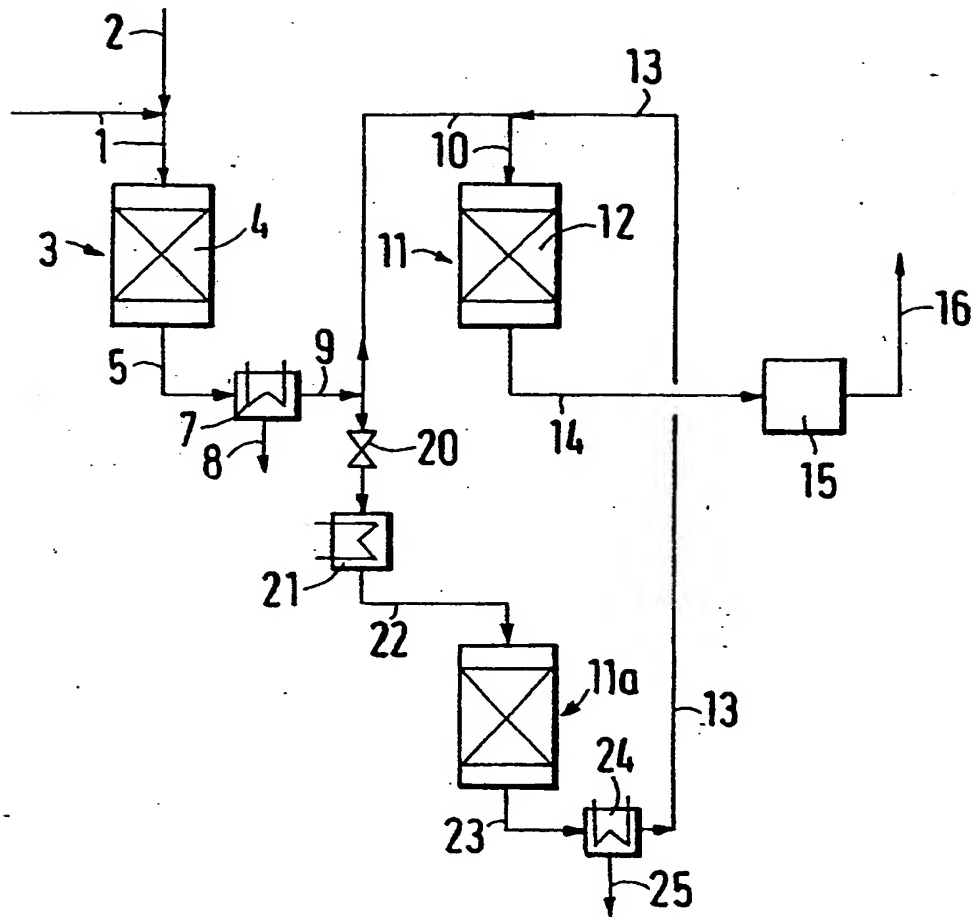
25

Dieses Gas führt man mit einer Temperatur von 134 °C der Nachverbrennung (15) zu.

30 Ansprüche

1. Verfahren zum Entschwefeln eines Gases, das H₂S, SO₂ und mindestens eine der Kohlenstoffverbindungen COS und CS₂ enthält, wobei die Summe des Gehalts an COS und CS₂ das 0,01- bis 0,5-fache des H₂S-Gehalts beträgt, durch Hydrolyse von COS und CS₂ zu H₂S und CO₂ an einem zu mindestens 80 Gew.-% aus TiO₂ bestehenden Katalysator und durch katalytisches Umsetzen von H₂S mit SO₂ und/oder O₂ zu H₂O und Elementarschwefel, dadurch gekennzeichnet, daß man das zu entschwefelnde Gas in einem ersten Reaktor bei Temperaturen von 160 bis 190 °C durch ein Katalysatorbett leitet, das nur den zu mindestens 80 Gew.-% aus TiO₂ bestehenden Katalysator enthält, daß man aus dem Katalysatorbett ein behandeltes Gas abzieht, das Elementarschwefel enthält, dessen Gehalt an H₂S höchstens das 0,5-fache des H₂S-Gehalts im zu entschwefelnden Gas und dessen Gehalt an den Kohlenstoffverbindungen COS und CS₂ höchstens das 0,1-fache des Gehalts an diesen Kohlenstoffverbindungen im zu entschwefelnden Gas beträgt, daß man das behandelte Gas kühlt, Elementarschwefel auskondensiert und abtrennt, daß man das von auskondensiertem Elementarschwefel befreite Gas durch einen zweiten Reaktor leitet, in welchem man an einem Katalysator bei Temperaturen im Bereich von 110 bis 160 °C H₂S und SO₂ zu Elementarschwefel umsetzt und den Elementarschwefel am Katalysator weitgehend adsorbiert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der zu mindestens 80 Gew.-% aus TiO₂ bestehende Katalysator eine Imprägnierung von 0,3 bis 5 Gew.-% aufweist, die mindestens eines der Metalle Nickel, Eisen oder Kobalt enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man dem ersten Reaktor Sauerstoff zum teilweisen Umsetzen von H₂S zu SO₂ und/oder zu elementarem Schwefel zuführt.

55





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 90 20 2103

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
D,A	EP-A-0 218 302 (METALLGESELLSCHAFT) * Spalte 1, Zeilen 21 - 41; Ansprüche 1, 3 ** Anspruch 2 ** Spalte 2, Zeile 52 - Spalte 3, Zeile 11 * - - - -	1,2,3	C 01 B 17/04 B 01 D 53/36 B 01 J 23/74
D,A	EP-A-0 215 317 (METALLGESELLSCHAFT) * Ansprüche 1-3 * - - - -	1,2	
A	WO-A-8 702 653 (SOC. NAT. ELF AQUITAINE) - - - -		
A	OIL AND GAS JOURNAL. vol. 85, no. 32, 10 August 1987, TULSA US Seiten 65 - 70; J.Nougayrede et al.: "Commercial runs show TiO ₂ Claus catalyst retains activi- ty." - - - - -		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C 01 B B 01 D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 11 Dezember 90	
		Prüfer ZALM W.E.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			